

**ALUMINUM NITRIDE SINTERED COMPACT**

Patent Number: JP9077561  
Publication date: 1997-03-25  
Inventor(s): SUMINO HIROYASU; HORIGUCHI AKIHIRO; KASORI MITSUO; UENO FUMIO  
Applicant(s): TOSHIBA CORP  
Requested Patent: ☐ JP9077561  
Application Number: JP19950235242 19950913  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B35/626  
EC Classification:  
Equivalents: JP2807429B2

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To satisfy all of mechanical strength, heat conductivity, low-temp. sinterability, adhesion to a conductor and glass sealability.

**SOLUTION:** This AlN sintered compact is based on AlN grains of  $\leq 2\mu\text{m}$  average grain diameter and contains 1-8wt.% (expressed in terms of oxide) at least one kind of rare earth element, 0.3-7wt.% (expressed in terms of oxide) at least one kind of alkaline earth metal and 5-25wt.% (expressed in terms of oxide) at least one kind of element selected from among Bi, Pb, Sb, In and Sn. It is produced by sintering at a low sintering temp. of  $\leq 1,973\text{K}$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JP 9-77561, A

[Title of the Invention]

## ALUMINUM NITRIDE SINTERED BODY

[Abstract]

[Object] To satisfy all of the mechanical strength, thermal conductivity, low temperature sintering property, adhesion strength to a conductor, and glass sealing property of an AlN sintered body.

[Solution] An aluminum nitride sintered body with an aluminum nitride particle having an average particle diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less as a main composition contains 1 to 8% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from rare earth elements, 0.3 to 7% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from alkaline earth metal elements, and 5 to 25% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from Bi, Pb, Sb, In and Sn. The aluminum nitride sintered body according to the present invention can be sintered at a low sintering temperature of 1973 K or less.

[Claim]

1. An aluminum nitride sintered body with an aluminum nitride particle having an average particle diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less as a main composition, containing 1 to 8% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from rare earth elements, 0.3 to 7% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from alkaline earth metal elements,

and 5 to 25% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from Bi, Pb, Sb, In and Sn.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to an aluminum nitride (AlN) sintered body and, more particularly, to an aluminum nitride sintered body which can be sintered at a low temperature, which has high density and thermal conductivity and which is excellent in adhesion strength to a conductor layer and glass sealing property.

[0002]

[Prior Art]

In recent years, along with the progress in speed up and highly advanced integration of semiconductor devices such as IC, LSI and the like, properties required for the circuit substrates and semiconductor packages to have tend to become hard to satisfy. For example, in order to efficiently release heat generated in a semiconductor device, a high thermal conductivity is required and, in order to suppress a risk of damages and distraction of a semiconductor device by thermal stress as much as possible, an aluminum nitride sintered body is required to have a thermal expansion coefficient close to that of a semiconductor device.

[0003]

As a ceramic material as an insulating material of a circuit substrate or a package, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-based ceramics have been generally used so far. However, although alumina-based ceramics have high thermal

conductivities as compared with those of a conventional plastic material and a glass material, their thermal conductivities are about 20 W/mK, still insufficient, and their thermal expansion coefficients are about  $7 \times 10^{-6}/\text{K}$ , about two times as high as the thermal expansion coefficient ( $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) of silicon. Therefore, it cannot be said that these alumina-based ceramics have sufficient properties to satisfy the requirements of the speed up and the high integration of a semiconductor device.

[0004]

For that, in place of the alumina-based ceramics, an aluminum nitride (AlN) sintered body has been expected to be advantageous and applications of it to an insulating material or the like in a multilayered circuit board have been made in many fields. An AlN sintered body has characteristics that it has a thermal expansion coefficient,  $4.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ , approximately same as that of silicon and that it can sufficiently suppress the thermal stress of a semiconductor device. Further, even those having thermal conductivities exceeding 100 W/mK have been made available and they can therefore deal with increase of the heat generation quantity following the high integration and speed up of the semiconductor device.

[0005]

In order to obtain such an AlN sintered body with a high density and high thermal conductivity, a sintering aid, e.g. an alkaline earth metal compound and a rare earth compound, for trapping oxygen in AlN crystal particles is added and sintering is carried out at a temperature generally as high as 1973 K or more. However, an AlN sintered body obtained by sintering at such a high temperature has a problem that the mechanical

strength is decreased following the growth of crystal particles. Such mechanical strength decrease of an AlN sintered body is serious setback in the case of application to a substrate and a package for semiconductor chip disposition. Accordingly, the sintering temperature is required to be low.

[0006]

On the other hand, in order to expand the application fields of an AlN sintered body in the future, to lower the cost is urgent and as a trial for the cost down, it has been investigated to lower the sintering temperature in order to utilize already existing continuous furnaces. The researches and developments in recent years have been making it possible to lower the sintering temperature around 1873 K by improvement of AlN sintering aids even without using an ultrafine powder of an AlN powder.

[0007]

As effective sintering aids to lower the sintering temperature are exemplified halides of rare earth elements and alkaline earth metal elements in, for example, Japanese Unexamined Patent Publication No. 61-209959, Japanese Examined Patent Publication No. 5-17190, Japanese Unexamined Patent Publication No. 62-153173. Also, similarly as a method for lowering the sintering temperature of an AlN sintered body, there is a description of a method for simultaneously adding a rare earth oxide and an alkaline earth metal oxide as sintering aids in Japanese Unexamined Patent Publication No. 1-183469.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, conventional low temperature sintering methods of such

AlN sintered bodies described in the above-mentioned respective patent specifications cannot provide any AlN sintered bodies with sufficient densities and high thermal conductivities by sintering at a temperature lower than 1973 K. For example, high thermal conductivity exceeding 100 W/mk at a temperature of 1873 K cannot be achieved by the methods described in Japanese Unexamined Patent Publication Nos. 61-209959 and 62-153173. Also, although satisfying the thermal conductivity of 120 W/mK, sintered bodies according to the method described in the Japanese Examined Patent Publication No. 5-17190 are obtained all by sintering at a temperature of 1973 K or more. Further, when a large quantity of halides of rare earth elements and alkaline earth metal elements are added, many precipitates appear on the surface of AlN sintered bodies to result in not only sintering and coloration unevenness but also deterioration of surface smoothness and therefore it leads to many problems such that polishing step is required for forming a conductive circuit in post-processing steps.

[0009]

Further, the method described in Japanese Unexamined Patent Publication No. 1-183469 is capable of providing a density of 3.27 g/cm<sup>3</sup> and a thermal conductivity of 139 W/mK by sintering at 1873 K for 8 hours by simultaneously adding Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO, it is supposed that a sintered body by the method is not completely pore-free and dense according to the described grain boundary phase components.

[0010]

On the other hand, in the case of using an AlN sintered body for a circuit substrate, it is required to consider the adhesion strength of an AlN

insulating layer and a metal conductive layer. That is, in the case where an AlN formed body having a metal conductive layer in the surface or in the inside is simultaneously fired at a high temperature, when the adhesion property of the AlN insulating layer to the metal conductive layer is not so good, a trouble such as peeling of the conductive layer from the insulating layer may occur after firing. Further, in the case where a multilayer circuit substrate obtained by firing is used for a package material, after disposition of a semiconductor device, glass sealing using a cap for protecting the device may be sometimes carried out. Accordingly, the AlN sintered body is required to have also a good glass sealing property. However, any conventional AlN material does not sufficiently satisfy the above-mentioned mechanical strength, thermal conductivity, low temperature sintering property, adhesion strength to a conductor and glass sealing property so far.

[0011]

As described, with respect to an AlN sintered body, it has been tried to satisfy all of the mechanical strength, thermal conductivity, low temperature sintering property, adhesion strength to a conductor, and glass sealing property.

[0012]

The present invention is made to meet the above-mentioned problems and an object of the present invention is to provide an aluminum nitride sintered body which can be sintered at a low temperature, which has high mechanical strength and thermal conductivity, and which is excellent in the adhesion property to a conductor and glass sealing property.

[0013]

[Means for Solving the Problems]

The present invention provides an aluminum nitride sintered body with an aluminum nitride particle having an average particle diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less as a main composition, containing 1 to 8% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from rare earth elements, 0.3 to 7% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from alkaline earth metal elements, and 5 to 25% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from Bi, Pb, Sb, In and Sn.

[0014]

An aluminum nitride sintered body of the present invention simultaneously contains (1) at least one element selected from rare earth elements, (2) at least one element selected from alkaline earth metal elements, and (3) at least one element selected from Bi, Pb, Sb, In and Sn, and these elements are added as sintering aids in form of compounds. Simultaneous addition of compounds of (1) and (2) makes low temperature sintering at 1973 K or less, possible. Further, addition of compounds of (3) promotes sintering at a low temperature and densification and improves the adhesion property to a conductor and the glass sealing property.

[0015]

Examples of the rare earth elements (1) include Sc, Y and lanthanide elements, and the addition amount of them is adjusted to be in a range of 1 to 8% by weight in terms of oxide. When the addition amount of the rare earth element compounds in terms of oxide is less than 1% by weight, the sintering property is insufficient. Even when the sintering is sufficiently carried out, the oxygen-trapping effect becomes insufficient to



result in decrease of the thermal conductivity. On the other hand, when it exceeds 8% by weight, the grain boundaries formed in the AlN sintered body are excess to result in decrease of the thermal conductivity. The addition amount is more preferably 1.5 to 7% by weight in terms of oxide.

[0016]

Examples of the alkaline earth metal elements (2) include Ca, Ba, Sr and the like, and the addition amount of the alkaline earth metal elements is adjusted to be in a range of 0.3 to 7% by weight in terms of oxide. When the addition amount of the alkaline earth metal compounds in terms of oxide is less than 0.3% by weight, the sintering property is insufficient. Even when the sintering is sufficiently carried out, the oxygen-trapping effect becomes insufficient to result in decrease of the thermal conductivity. On the other hand, when it exceeds 7% by weight, the grain boundaries formed in the AlN sintered body are excess to result in decrease of the thermal conductivity. Further, the AlN sintered body in which a large quantity of alkaline earth metal compounds are produced is inferior in water resistance. The addition amount is more preferably 0.5 to 5% by weight in terms of oxide.

[0017]

With respect to the elements (3) selected from Bi, Pb, Sb, In and Sn, any of their oxides has a low melting point and becomes a liquid at a low temperature, so that rearrangement of AlN particles during sintering is made easy and, accordingly, sintering is promoted. Further, they reacts with an oxide layer ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on the surface of AlN particles to produce a eutectic crystalline liquid phase at a further low temperature and the

sintering is thus promoted.

[0018]

Further, when compounds containing the above-mentioned elements (3) exist, in case a conductor is formed by simultaneous firing or in a posterior step, the adhesion property of the conductor layer and an AlN insulating layer becomes excellent. That is, as described above, the compounds containing the elements (3) produce liquid phase at a low temperature and the liquid phase has a low viscosity and extremely good wettability, so that a portion of the liquid phase penetrates the conductor layer and is solidified by cooling thereafter to firmly bind the conductor layer and the AlN insulating layer. Accordingly, the adhesion property of the AlN insulating layer to the conductor layer is made excellent.

[0019]

Further, the elements (3) are all elements to be contained in glass and when these elements exist together with Al and O on the surface of a sintered body, the above-mentioned elements (3) are diffused in glass for sealing and thus they firmly and closely bond the AlN sintered body with sealing glass. At the same time, they make the wetting angle of the glass to the AlN sintered body narrow and make excellent glass sealing possible.

[0020]

The addition amount of the compounds containing the elements (3) is adjusted to be in a range of 5 to 25% by weight in terms of oxide. When the addition amount is less than 5% by weight, the effect to promote sintering is insufficient. Further, since the compounds containing the elements (3) generally have a high vapor pressure at a high temperature,

they are easy to be evaporated during the sintering steps and when the amount is less than 5% by weight, the effect to improve the adhesion strength of a conductor layer to be formed by simultaneous sintering or after sintering is lowered and at a time of glass sealing, the amount of the elements (3) remaining in the AlN sintered body is decreased and consequently the desirable effect to improve the glass sealing property is deteriorated. On the other hand, when it exceeds 25% by weight, the grain boundary phases produced in grain boundaries become so many to decrease the thermal conductivity. Especially, when a large quantity of the elements (3) are added, the wetting property of the grain boundary phases to the AlN particles is improved and the AlN particles are therefore parted from one another and consequently heat conduction is inversely inhibited. The addition amount is more preferably in a range of 7 to 20% by weight in terms of oxide.

[0021]

The AlN sintered body that contains compounds of the above-mentioned elements (1), (2) and (3) can be densified even by low temperature sintering at 1973 K or less and is provided with a high thermal conductivity and 2  $\mu\text{m}$  or less average particle diameter of AlN particles. That is, the AlN particles are prevented from becoming too large and, owing to the average particle diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less, the AlN sintered body is provided with a higher strength than that of a conventional AlN sintered body. When the average particle diameter of the AlN particles after sintering exceeds 2  $\mu\text{m}$ , the mechanical strength is decreased. Further, owing to the addition of the compounds of the elements (3), the adhesion

property of the AlN insulating layer to the conductive layer is made excellent and the glass sealing property is also improved.

[0022]

[Embodiment of the Invention]

Hereinafter, an embodiment of the present invention will be described.

[0023]

At first a production method for obtaining an AlN sintered body of the present invention will be described. The AlN sintered body of the present invention is preferably produced by employing the following production method.

[0024]

An AlN powder to be used for producing the AlN sintered body of the present invention is preferably a powder among any practically available powders having an average primary particle diameter in a range of 0.03 to 1.4  $\mu\text{m}$  and an impurity oxygen content in a range of 0.2 to 3.5% by weight from a viewpoint of the particle diameter after sintered.

[0025]

When the average primary particle diameter of the AlN powder is less than 0.03  $\mu\text{m}$ , it possibly becomes difficult to handle the powder and it becomes also difficult to form the powder. On the other hand, when the average primary particle diameter of the AlN powder exceeds 1.4  $\mu\text{m}$ , it possibly becomes difficult to carry out low temperature sintering at 1973 K or less, particularly 1873 K or less and the average particle diameter of the AlN particles after sintering may exceed 2  $\mu\text{m}$  to result in decrease of the

mechanical strength. The average primary particle diameter of the AlN powder is more preferably in a range of 0.05 to 1.2  $\mu\text{m}$ .

[0026]

The impurity oxygen content in the AlN powder means an amount of oxygen practically affecting the sintering immediately before sintering.

When the impurity oxygen content is less than 0.2% by weight, low temperature sintering at 1973 K or less, particularly at 1873 K or less, becomes difficult or the AlN material may be possibly denatured in a mixing step and a forming step before sintering. On the other hand, when the impurity oxygen content exceeds 3.5% by weight, it may be impossible to obtain an AlN sintered body with high thermal conductivity. The impurity oxygen content is more preferably in a range of 0.5 to 2.0% by weight.

[0027]

Next, the above-mentioned respective compounds containing the elements (1), (2) and (3) are added as sintering aids to such an AlN powder as described above. The sintering aids which exist as compounds of the rare earth elements (1) and compounds of the alkaline earth metal elements (2) in the inside of the AlN sintered body after sintering are added in form powders or liquids. Practically, oxides, carbonates, oxalates, nitrates, alkoxides, halides or the like of them or aqueous solutions or alcohol solutions of these compounds or combinations of them can be exemplified. Meanwhile, the compounds containing the elements (3) to be added as sintering aids are preferably oxides or compounds to be oxides during firing, and examples thereof include carbonates, nitrates, oxalates, alkoxides and their aqueous solutions. The addition amounts of the respective

compounds containing the elements (1), (2) and (3) to be added and the reasons for the addition are as described above.

[0028]

Raw material powders of the AlN powder and the sintering aids may contain oxides, carbides, fluorides, carbonates, oxalates, nitrates and the like of transition metals such as Ti, W, Mo, Ta, Nb, Mn and the like in a range of 0.05 to 1% by weight for the sake of coloration and high strength based on the necessity. Further, aluminum compounds such as alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a phosphorus compound, a boron compound and the like effective for decreasing the sintering temperature and silicon compounds such as a silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ), silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) and the like for increasing the mechanical strength may be added in a range of 1% by weight or less, respectively, to raw material powders.

[0029]

It is preferable to form the above-mentioned raw material powders of the AlN powder and the sintering aids after the powders are kneaded with a binder and granulated. A formation method to be employed at that time may be, for example, a die pressing method, a hydrostatic pressing method, a sheet formation method using a doctor blade or their combinations. The binder may include, for example, acrylic type, methacrylic type, PVB type ones. Solvent to disperse such binders therein may be alcohols such as n-butanol, methyl isobutyl, toluene, xylene and the like. Although depending on the particle size of the AlN powder, the addition amount of a binder is preferably 2 to 12 parts by weight, more preferably 3 to 10 parts by weight, to 100 parts by weight of the mixed raw

material powders.

[0030]

Next, the above-mentioned formed body is heated to at highest 1273 K or less in non-oxidizing atmosphere such as nitrogen gas current to remove the binder and sintered at 1973 K or less, more preferably at a temperature in a range of 1673 to 1973 K, in non-oxidizing atmosphere. The step of removing the binder may be carried out in atmosphere containing oxygen such as air or atmosphere containing steam by properly selecting the highest temperature for heating while carefully suppressing oxidation of AlN.

[0031]

When sintering at a temperature higher than 1973 K is carried out in the above-mentioned sintering step, the evaporation of the compounds containing the elements (3) becomes intense and at the same time, grain growth of AlN takes place to make it difficult to adjust the average particle diameter to be 2  $\mu\text{m}$  or less. As a result, the strength of the obtained AlN sintered body is inversely decreased. On the other hand, when it is less than 1673 K, the firing duration needed to completely densify the sintered body is prolonged and therefore it is not preferable. The ambient gas pressure during the sintering step is preferably 0.9 atmospheric pressure or more. When it is less than 0.9 atmospheric pressure, the evaporation of the compounds containing the elements (3) becomes intense. Therefore, the effect to promote the sintering is degraded and it may become impossible to sufficiently improve the adhesion strength to a conductor and the glass sealing property and the like.

[0032]

The non-oxidizing atmosphere at the time of sintering may be of a gas of solely nitrogen or argon or a mixed gas of these, or mixed gas obtained by replacing a portion of such a mixed gas with hydrogen or CO<sub>2</sub>. Further, it is preferable to carry out firing in a firing container made of the materials chosen from AlN, BN or carbon in a sintering furnace provided with a heater using carbon, tungsten, molybdenum or the like. By employing the above-mentioned production method, the AlN sintered body of the present invention containing aluminum nitride particles having an average particle diameter of 2  $\mu$ m or less as a main composition and containing 1 to 8% by weight (in terms of oxide) of at least one of rare earth elements, 0.3 to 7% by weight (in terms of oxide) of at least one of alkaline earth metal elements, and 5 to 25% by weight (in terms of oxide) of at least one element selected from Bi, Pb, Sb, In and Sn can be obtained at a high reproducibility.

[0033]

The AlN sintered body of the present invention may be employed not only for a high temperature and high strength material, a heat sink and the like but also for various circuit substrates and package substrates by forming conductive circuits by metallization or forming conductive circuits by forming conductor layers on a formed body and carrying out simultaneous firing. Use of the AlN sintered body of the present invention as insulating parts makes it possible to produce circuit substrates or package substrates provided with excellent heat releasing property and high mechanical strength and superior circuit properties free from defects such



as peeling off the conductive layers. Further, in the case of sealing with glass after disposition of a semiconductor device, packages with excellent glass sealing property can be produced.

[0034]

[Examples]

Hereinafter, examples of the present invention will be described.

[0035]

Example 1

3.0% by weight of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  with 0.1  $\mu\text{m}$  average particle diameter and 99.9% purity, 1.0% by weight of  $\text{CaCO}_3$  (in terms of  $\text{CaO}$ ) with 0.2  $\mu\text{m}$  average particle diameter and 99.9% purity and, also, 8.0% by weight of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  with 0.5  $\mu\text{m}$  average particle diameter and 99.9% purity and 0.3% by weight of  $\text{WO}_3$  (in terms of  $\text{W}$ ) with 0.3  $\mu\text{m}$  average particle diameter and 99.9% purity were added to an  $\text{AlN}$  powder with 0.6  $\mu\text{m}$  average particle diameter of primary particles and impurity oxygen content of 0.9% by weight. The resulting mixture was mixed with n-butanol and pulverized and mixed by wet type ball mill. Then, n-butanol was removed to obtain a raw material powder.

[0036]

Successively, together with an organic solvent, 5 parts by weight of an acrylic type binder was added to 100 parts by weight of the above-mentioned raw material powder and granulated. Then, the obtained mixture was formed into a formed body by uniaxially applying pressure of 50 MPa. The formed body was set in a container made of an  $\text{AlN}$  sintered body and fired at 1873 K for 6 hours in  $\text{N}_2$  gas of 2 atmospheric pressure by

a heating furnace made of graphite to obtain an AlN sintered body. When the density of the obtained AlN sintered body was measured by Archimedes' method, the sintered body was found sufficiently densified, having 3.31 g/cm<sup>3</sup> density. Further, the micro-structure of a cross-sectional face of the AlN sintered body was found almost completely free from pores according to observation by SEM. As a result, it was confirmed that the above-mentioned AlN sintered body was completely densified.

[0037]

Further, no uneven coloration and sintering unevenness owing to bleeding of grain boundary phases was observed in the surface of the AlN sintered body. Based on the observation of a ruptured face of the AlN sintered body by SEM and measurement by an intercept method, the average particle diameter of the AlN particles was 1.8  $\mu\text{m}$ . Further, a disk with a diameter of 10 mm and a thickness of 3 mm was cut out of the obtained AlN sintered body and subjected to thermal conductivity measurement by a laser flash method at room temperature according to JIS R1611 to find that the thermal conductivity was 142 W/mK. Further, the four-point bending strength measured according to JIS R1601 was 320 MPa proving that the AlN sintered body had high strength although the sintering temperature was low.

[0038]

On the other hand, a paste produced by mixing 3% by weight of the AlN mixed powder (the raw material powder) containing the above-mentioned additives as fillers and 97% by weight of tungsten with 1.1  $\mu\text{m}$  average particle diameter with an organic solvent was applied by a

screen printing method to the surface of the formed body obtained in the above-mentioned method and the resulting formed body was fired under the same conditions as those described above. Next, after Ni plating was carried out on a 2 mm-square conductor part on the surface of the obtained AlN sintered body, a wire was soldered and a tensile strength test was carried out to measure the adhesion strength between the AlN sintered body and the conductor layer. As a result, the tensile strength was as high as 7.4 kgf/2mm-square.

[0039]

Further, according to the above-mentioned method, two recessed type AlN sintered bodies were produced. After the obtained recessed type AlN sintered bodies were set face to face in a manner that the aperture parts were encountered to each other, they were subjected to glass sealing using glass with a composition shown in the following Table 1 in nitrogen atmosphere.

[0040]

[Table 1]

Glass composition			
SiO <sub>2</sub>	6.60% by weight	TiO <sub>2</sub>	5.30% by weight
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80% by weight	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08% by weight
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08% by weight	PbO	57.70% by weight
CoO	0.02% by weight	CaO	1.00% by weight
MgO	0.03% by weight	Na <sub>2</sub> O	0.01% by weight
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.40% by weight	ZnO	19.00% by weight
SnO <sub>2</sub>	0.01% by weight	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30% by weight
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50% by weight		

After the sealed AlN sintered bodies were left in a chamber filled with helium gas of 5 atmospheric pressure for 40 minutes, the chamber was evacuated to vacuum of 0.1 Pa and again filled with air to 1 atmospheric pressure. Such steps of cleaning with helium were carried out three times and then the specimen was taken out of the chamber and left in air for 30 minutes. After such treatment, the specimen was subjected to a helium leakage test (fine leakage detection) and the leakage amount was detected by a mass spectrometer. As a result, the leakage amount showed preferable values as low as  $1.0 \times 10^{-10}$  atm-cc-sec<sup>2</sup> or less.

[0041]

#### Example 2

5% by weight of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 0.8  $\mu$ m average particle diameter and 99.9% purity, 1% by weight of BaCO<sub>3</sub> (in terms of BaO) with 0.2  $\mu$ m average particle diameter and 99.9% purity and, further, 10% by weight of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

with 0.5  $\mu\text{m}$  average particle diameter and 99.9% purity and 0.3% by weight of  $\text{TiO}_2$  (in terms of Ti) with 99.9% purity were added to an AlN powder with 0.8  $\mu\text{m}$  average primary particle diameter and impurity oxygen content of 0.7% by weight. The resulting mixture was mixed with n-butanol and pulverized and mixed by wet type ball mill. Then, n-butanol was removed to obtain a raw material powder.

[0042]

Successively, together with an organic solvent, 5 parts by weight of an acrylic type binder was added to 100 parts by weight of the above-mentioned raw material powder and granulated them. Then, the obtained mixture was formed into a formed body by uniaxially applying pressure of 70 MPa. The formed body was set in a container made of an AlN sintered body and fired at 1923 K for 4 hours in  $\text{N}_2$  gas of 2 atmospheric pressure by a heating furnace made of graphite to obtain an aimed AlN sintered body.

[0043]

The density, the thermal conductivity, the four-point bending strength, the adhesion strength to a conductor, and the glass sealing property of the obtained AlN sintered body were measured in conditions and methods similar to those of Example 1 to find 3.33  $\text{g/cm}^3$ , 153 W/mK, 311 MPa, 6.9 kgf/2mm-square, and  $1.0 \times 10^{-10}$  atm-cc-sec<sup>2</sup> or less, respectively.

[0044]

#### Comparative Example 1

Same additives were added to the same AlN powder in the same ratios as those of Example 1 except that no  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was added and formation,

degreasing, and sintering were carried out as described in Example 1. The density of the obtained AlN sintered body was  $3.28 \text{ g/cm}^3$  and the average particle diameter was  $1.4 \text{ }\mu\text{m}$ . The thermal conductivity was  $135 \text{ W/mK}$  and the four-point bending strength was  $325 \text{ MPa}$ . However, observation of the micro-structure of the ruptured face of the AlN sintered body made it clear that a few of small pores existed in some portions of the inside of the sintered body and that the AlN sintered body was not a completely densified AlN sintered body.

[0045]

Evaluation of the adhesion strength to a conductor carried out in the same manner as that of Example 1 made it clear that the adhesion strength was as low as  $3.5 \text{ kgf/2 mm-square}$ . Also, the evaluation of the glass sealing property based on the helium leakage and carried out in the same manner as that of Example 1 made it clear that the leakage was as large as  $5.0 \times 10^{-7} \text{ atm-cc-sec}^2$  and that the glass sealing property was inferior.

[0046]

#### Comparative Example 2

After an AlN raw material powder containing same sintering aids and additives as those of Example 1 was produced and subjected to formation and degreasing and then sintered in a carbon furnace in conditions of  $2,073 \text{ K} \times 2 \text{ hours}$ . Although the density of the obtained AlN sintered body was  $3.30 \text{ g/cm}^3$  showing high densification and the thermal conductivity was as high as  $178 \text{ W/mK}$ , the average particle diameter of the AlN particles was  $8.7 \text{ }\mu\text{m}$  that showed grain growth and the four-point bending strength was  $190 \text{ MPa}$ , significantly low as compared with that of

Example 1. Further, the adhesion strength to a conductor and the glass sealing property were evaluated in the same manners as those in Example 1 to find that they were as insufficiently low as 2.7 kgf/2 mm-square and  $6.8 \times 10^{-7}$  atm-cc-sec<sup>2</sup>, respectively.

[0047]

#### Examples 3 to 12

10 types of AlN sintered bodies were produced by the same manner as that in Example 1, except that AlN powders, the sintering aids and additives shown in the following Table 2 were used, and the pressure, the temperature and the duration of the sintering conditions were controlled to be as shown in Table 2. In Example 6, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added as a solution of Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O dissolved in n-butanol.

[0048]

The density, the thermal conductivity, the four-point bending strength, the adhesion strength to a conductor, and the glass sealing property of the obtained AlN sintered bodies of Examples 3 to 12 were measured by same methods as those of Example 1 to find the results shown in Table 3.

[0049]

[Table 2]

	AlN powder		Additives *1	Sintering conditions		
	Average particle diameter (μm)	Impurity oxygen content (wt%)		Pressure	Temperature (K)	Duration (hr)
Example 3	0.4	2.0	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)-CaO(1.0)-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)	3	1829	8
Example 4	0.6	1.0	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.0)-SrO(1.5)-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)-WO <sub>3</sub> (0.38)	1	1873	10
Example 5	1.0	0.7	CaO <sub>2</sub> (6.0)-BaO(0.7)-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0)-TiO <sub>2</sub> (0.3)	5	1873	4
Example 6	0.5	2.2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5)-CaO(1.0)-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.0)-MoO <sub>3</sub> (0.2)	7	1773	24



Example 7	0.8	0.8	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0)-BaO(1.5)-PbO(10.0)-WO <sub>3</sub> (0.25)	1	1928	6
Example 8	0.6	0.9	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5)-CaO(1.0)-CaF <sub>2</sub> (1.0)-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (16.0)	2	1873	6
Example 9	1.9	0.8	Rd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0)-SrO(4.0)-PbO(6.0)-WO <sub>3</sub> (0.4)-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	4	1979	8
Example 10	0.7	0.9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.0)-YF <sub>3</sub> (1.0)-BaO(1.5)-SnO <sub>2</sub> (18.0)-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0.5)	1	1823	12
Example 11	0.09	2.5	Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0)-CaO(0.8)-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13.0)-AlF <sub>3</sub> (1.5)	3	1723	24
Example 12	0.5	1.2	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.0)-B <sub>2</sub> O(2.0)-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (22.0)-SiO <sub>2</sub> (0.5)	8	1923	4

\*1 the value in the parenthesis shows the addition amount (% by weight) of the compound.

[Table 3]

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (W/mK)	Average particle diameter (μm)	Four-point bending strength (MPa)	Adhesion strength to conductor (kgf/2mm-square)	Helium leakage amount (atm-cc-sec <sup>-1</sup> )
Example 3	3.32	145	1.3	320	6.2	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 4	3.31	148	1.5	330	7.4	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 5	3.32	138	1.7	315	8.2	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 6	3.30	123	1.5	350	6.9	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 7	3.31	168	1.9	295	7.8	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 8	3.30	143	1.4	340	7.4	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 9	3.32	175	2.0	300	8.0	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 10	3.31	150	1.4	320	6.9	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 11	3.28	122	1.2	350	7.1	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
Example 12	3.30	132	1.9	300	7.5	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

[0050]

[Effects of the Invention]

As described above, an AlN sintered body of the present invention has fine AlN crystal particles. Although it can be obtained by sintering at a temperature as low as 1973 K or less, the AlN sintered body is sufficiently densified and has a high thermal conductivity. Further, the AlN sintered body obtained has a high mechanical strength owing to the fine particle diameter, adhesion strength to a conductor depending on the sintering aids employed, and good sealing property when sealed with glass. Accordingly, the AlN sintered body of the present invention is applicable not only for a structural material because of the high strength and the high thermal conductivity but also for a structural material such as a metallized substrate, a simultaneously fired multilayer circuit substrate, package substrate and the like.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77561

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

C 0 4 B 35/626

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 4 B 35/58

技術表示箇所

1 0 4 R

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-235242

(22) 出願日 平成7年(1995)9月13日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 堀口 昭宏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 加曾利 光男

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体

(57) 【要約】

【課題】 従来の AlN 焼結体においては、機械的強度、熱伝導性、低温焼結性、導体との密着性、ガラス封止性の全てを満足させることが課題とされていた。

【解決手段】 平均粒径 2 $\mu$ m 以下の窒化アルミニウム粒子を主成分とし、かつ希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種を酸化物換算で 1~8 重量%、アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも 1 種を酸化物換算で 0.3~7 重量%、および Bi、Pb、Sb、In および Sn から選ばれる少なくとも 1 種の元素を酸化物換算で 5~25 重量% 含有する窒化アルミニウム焼結体である。本発明の窒化アルミニウム焼結体は、1973K 以下の低い焼結温度で焼結することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径  $2\mu\text{m}$  以下の窒化アルミニウム粒子を主成分とし、希土類元素から選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で1～8重量%、アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で0.3～7重量%、およびBi、Pb、Sb、InおよびSnから選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物換算で5～25重量%含有していることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化アルミニウム(AIN)焼結体に係り、さらに詳しくは低温焼結が可能で、緻密で熱伝導性が良好であり、かつ導体層との密着性ならびにガラス封止性が良好な窒化アルミニウム焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ICやLSIのような半導体素子の高速化、高集積化等に伴って、回路基板や半導体パッケージに対する要求特性も厳しくなりつつある。例えば、半導体素子から発生する熱を効率よく放熱するために、高い熱伝導性が要求され、また半導体素子の熱的応力による破壊等の危険性をできるだけ小さくするために、熱膨張係数が半導体素子のそれと近いことが要求される。

【0003】ところで、回路基板やパッケージの絶縁材料としてのセラミックス材料としては、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )セラミックスがこれまで一般的に用いられてきた。しかしながら、アルミナセラミックスは従来のプラスチック材料やガラス材料と比べれば熱伝導性が高いものの、熱伝導率が $20\text{W/m K}$ 程度とまだ不十分であると共に、熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}/\text{K}$ とシリコンの熱膨張係数( $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ )の約2倍であるため、半導体素子の高集積化や高速化に対応するには十分な特性を有しているとはいえない。

【0004】このようなことから、アルミナセラミックスに代って窒化アルミニウム(AIN)焼結体が注目され、多層回路基板の絶縁材料等への応用が多方面で研究されている。AIN焼結体は熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ で、シリコンの熱膨張係数にほぼ等しく、半導体素子の熱的応力を十分小さくできるという特徴を有する。さらに、熱伝導率が $100\text{W/m K}$ を超えるものも得られているため、半導体素子の高集積化や高速化に伴う発熱量の増大にも十分対応できるものである。

【0005】ところで、緻密で高熱伝導性のAIN焼結体を得るためには、AIN結晶粒子の酸素をトラップする焼結助剤、例えばアルカリ土類金属化合物や希土類化合物を添加すると共に、通常1973K以上の高温で焼結している。しかし、このように高温で焼結されたAIN焼結体は、結晶粒子の成長に伴って機械的強度が低下する等の問題が生じる。このようなAIN焼結体の機械的強度の低

下は、半導体チップ実装用基板やパッケージに応用する場合において致命的である。そこで、焼結温度の低下が必要とされている。

【0006】一方、今後のAIN焼結体の用途を拡大させるためには低コスト化が急務であり、その試みとして既存の連続炉の使用を実現すべく、焼結温度の低下が検討されている。近年の研究開発の結果、AIN焼結助剤の改良によって、超微粉のAIN粉末等を使用することなく、1873K前後の温度まで焼結温度を低下させることが可能になりつつある。

【0007】焼結温度の低下に有効な焼結助剤としては、例えば特開昭61-209959号公報、特公平5-17190号公報、特開昭62-153173号公報に、希土類元素やアルカリ土類金属元素のハロゲン化合物が記載されている。また同様に、AIN焼結体の焼結温度を低下させる方法として、例えば特開平1-183469号公報に、焼結助剤として希土類酸化物とアルカリ土類金属酸化物を同時添加する方法が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した各公報に記載されている従来のAIN焼結体の低温焼結方法では、1973Kより低い温度で十分に緻密で、かつ熱伝導率の高いAIN焼結体は得られていない。例えば、特開昭61-209959号公報や特開昭62-153173号公報に記載されている方法では、1873Kで $100\text{W/m K}$ を超える高い熱伝導率を達成することはできていない。また、特公平5-17190号公報に記載の方法では、 $120\text{W/m K}$ の熱伝導率が達成されているものの、全て1973K以上の温度で焼成して得られたものである。さらに、希土類元素やアルカリ土類金属元素のハロゲン化合物を多量に添加すると、AIN焼結体の表面に多くの析出物が出現し、焼きむらや色むらの元になるだけでなく、表面の平滑性が低下するために、後工程で導体回路を形成する際に研磨工程を必要とする等、多くの問題を内包している。

【0009】また、特開平1-183469号公報に記載されている方法では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ とCaOを同時に添加することによって、1873Kで8時間の焼結で、 $3.27\text{g/cm}^3$ の密度と $139\text{W/m K}$ の熱伝導率が達成されているが、記載されている粒界相成分を鑑みると完全にポアフリーで緻密な焼結体とはなっていないと考えられる。

【0010】一方、回路基板等として用いる場合には、AIN絶縁層と金属導体層との密着性等についても考慮する必要がある。すなわち、表面あるいは内部に金属導体層が形成されたAIN成形体を高温で同時焼成する際に、金属導体層とAIN絶縁層の密着性が良好でない場合には、焼成後に導体層が絶縁層から剥がれる等の不具合が発生する。また、焼成によって得られた多層回路基板をパッケージ材料に供する場合、半導体素子を搭載した後、この素子を保護するためにキャップを使用したガラス封止を行うことがある。従って、ガラス封止性も良好

である必要がある。しかしながら、これまでの AlN 材料では以上の機械的強度、熱伝導性、低温焼結性、導体との密着性、ガラス封止性の全てを十分満足する材料は得られていないのが現状である。

【0011】このように、AlN 焼結体においては機械的強度、熱伝導性、低温焼結性、導体との密着性、ガラス封止性の全てを満足させることが課題とされていた。

【0012】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、低温で焼結可能で、機械的強度や熱伝導率が高く、かつ導体との密着性やガラス封止性に優れた窒化アルミニウム焼結体を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化アルミニウム焼結体は、平均粒径  $2\mu\text{m}$  以下の窒化アルミニウム粒子を主成分とし、希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種を酸化物換算で 1~8 重量%、アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも 1 種を酸化物換算で 0.3~7 重量%、および Bi、Pb、Sb、In および Sn から選ばれる少なくとも 1 種の元素を酸化物換算で 5~25 重量% 含有していることを特徴としている。

【0014】本発明の窒化アルミニウム焼結体は、(1) 希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素と、(2) アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素と、(3) Bi、Pb、Sb、In および Sn から選ばれる少なくとも 1 種の元素とを同時に含有するものであり、これら各元素はそれらを含む各化合物が焼結助剤として添加されたものである。そして、(1)と(2)の化合物が同時に添加されていることによって、1973K 以下での低温焼結が可能となる。さらに、(3)の化合物が添加されていることで、低温での焼結および緻密化が促進されると共に、導体層との密着性やガラス封止性が良好になる。

【0015】(1)の希土類元素としては、Sc、Y およびランタン系列元素が挙げられ、その添加量は酸化物換算で 1~8 重量% の範囲とする。希土類元素化合物の添加量が酸化物換算で 1 重量% 未満では焼結性が不十分で、また十分焼結したとしても酸素のトラップ効果が低くなり、熱伝導率が低下する。一方、8 重量% を超えると、AlN 焼結体内部に生成する粒界相が過剰となり、熱伝導率が低下する原因となる。より好ましい添加量は酸化物換算で 1.5~7 重量% である。

【0016】(2)のアルカリ土類金属元素としては、Ca、Ba、Sr 等が挙げられ、その添加量は酸化物換算で 0.3~7 重量% の範囲とする。アルカリ土類金属元素化合物の添加量が酸化物換算で 0.3 重量% 未満では焼結性が不十分で、また十分焼結したとしても酸素トラップ効果が低くなり、高い熱伝導率が達成できない。一方、7 重量% を超えると、AlN 焼結体内部に生成する粒界相が過剰となり、熱伝導率が低下する原因となる。また、アルカリ土類金属元素の化合物が多量に生成した AlN 焼結体

では耐水性が劣化する。より好ましい添加量は 0.5~5 重量% である。

【0017】(3)の Bi、Pb、Sb、In および Sn から選ばれる元素は、その酸化物の融点がいずれも低く、低温で液相を発生するために、焼結途上で AlN 粒の再配列を容易にして焼結を促進する効果がある。また、AlN 粒表面の酸化物層 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と反応して、さらに低温で共晶液相を生成し、焼結を促進する効果がある。

【0018】さらに、上記(3)の元素を含む化合物が存在すると、同時焼成あるいは後工程で導体層を形成した場合に、導体層と AlN 絶縁層との間の密着性が良好となる。すなわち、上述したように(3)の元素を含む化合物は低温で液相を生成し、この液相は粘性が低く、濡れ性が非常に良好であるため、この液相の一部が導体層の中に浸透し、冷却後に固化することで導体層と AlN 絶縁層とを強固に結合する。これによって、導体層と AlN 絶縁層との密着性が良好になる。

【0019】また、(3)の元素はいずれもガラスに含有され得る元素であり、これらの元素と Al ならびに酸素が同時に焼結体表面に存在すると、上記(3)の元素が封止するガラス内に拡散し、AlN 焼結体と封止ガラスとを強固に密着させると同時に、ガラスの AlN 焼結体に対する濡れ角が小さくなって、良好なガラス封止が可能となる。

【0020】(3)の元素を含む化合物の添加量は、酸化物換算で 5~25 重量% の範囲とする。この添加量が 5 重量% 未満であると、焼結を促進する効果が不十分となる。さらに、(3)の元素を含む化合物は概して高温での蒸気圧が高いため、焼結工程途上で揮散しやすく、5 重量% 未満であると同時焼成の導体層、あるいは焼結後に作製した導体層の密着強度を向上させる効果が低下し、さらにガラス封止の際にも AlN 焼結体に残存する(3)の元素量が少なくなり、結果としてガラス封止性を良好にする効果も低下する。一方、25 重量% を超えると、粒界に生成する粒界相の量が多くなり、熱伝導率が低下する原因となる。特に(3)の元素を多量に添加すると、粒界相の AlN 粒に対する濡れ性が良好となって、AlN 粒同士を離し、結果として熱の伝達を阻害するために好ましくない。より好ましい添加量は 7~20 重量% の範囲である。

【0021】上述した(1)、(2)、(3)の各元素の化合物を添加した AlN 焼結体は、1973K 以下での低温焼結によっても緻密化が可能となり、高熱伝導率が得られると共に、AlN 粒の平均粒径を  $2\mu\text{m}$  以下とすることができる。すなわち、AlN 粒の粗大化を抑制することが可能となり、平均粒径が  $2\mu\text{m}$  以下であることに起因して、従来の AlN 焼結体よりも高強度が得られる。焼結後の AlN 結晶粒の平均粒径が  $2\mu\text{m}$  を超えると機械的強度が劣化する。さらに、(3)の元素の化合物を添加していることにより、導体層と AlN 絶縁層の密着性を良好にする共

に、ガラス封止性も向上させることが可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0023】まず、本発明の AlN 焼結体を実現するための製造方法について述べる。本発明の AlN 焼結体は、以下に示す製造方法を適用して作製することが好ましい。

【0024】本発明の AlN 焼結体を製造するために用いる AlN 粉末は、実質入手可能なあらゆる粉末のうち、焼結後の粒径を考慮して平均一次粒径が 0.03~1.4 $\mu$ m の範囲で、不純物酸素量が 0.2~3.5重量% の範囲であるものが望ましい。

【0025】AlN 粉末の平均一次粒径が 0.03 $\mu$ m 未満であると、粉末としての取り扱いが困難となり、かつ粉末の成形が困難になるおそれがある。一方、AlN 粉末の平均一次粒径が 1.4 $\mu$ m を超えると、1973K 以下特に 1873K 以下での低温焼結が困難になるおそれがあり、また焼結後の AlN 粒の平均粒径が 2 $\mu$ m を超えて、機械的強度が劣化するおそれがある。より好ましい AlN 粉末の平均一次粒径は 0.05~1.2 $\mu$ m の範囲である。

【0026】また、AlN 粉末の不純物酸素量とは、焼結直前に実効的に焼結に関与する酸素量を意味するものである。この不純物酸素量が 0.2重量% 未満であると、1973K 以下特に 1873K 以下での低温焼結が困難になったり、焼結前の混合や成形の取り扱い段階で AlN 材料が変質するおそれがある。一方、不純物酸素量が 3.5重量% を超えると、高熱伝導性の AlN 焼結体を得ることができなくなるおそれがある。より好ましい不純物酸素量は 0.5~2.0重量% の範囲である。

【0027】次に、上述したような AlN 粉末に、前述した (1)、(2) および (3) の元素を含む各化合物を焼結助剤として添加する。焼成後に AlN 焼結体内部に (1) の希土類元素の化合物や (2) のアルカリ土類金属元素の化合物として存在する焼結助剤は、AlN 粉末に粉体または液体として添加される。具体的には、酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、ハロゲン化合物等が、さらに硝酸塩をアルコールに溶解した溶液等、あるいはこれらの組合せが用いられる。また、焼結助剤として添加する (3) の元素を含む化合物としては、酸化物あるいは焼成途上で酸化物となる化合物が好ましく、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、アルコキサイド等やこれらの水溶液、アルコール溶液等が挙げられる。(1)、(2) および (3) の元素を含む各化合物の添加量および添加理由は前述した通りである。

【0028】AlN 粉末および焼結助剤からなる原料粉末中には、必要に応じて着色化や高強度化のために、Ti、W、Mo、Ta、Nb、Mn 等の遷移金属の酸化物、炭化物、フッ化物、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩等を 0.05~1重量% の範囲で配合してもよい。さらに、焼結温度を低下させるのに有効なアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 等のアルミニウム

化合物、リン化合物、ホウ素化合物や、機械的強度を増すために酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>)、窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 等のケイ素化合物を、原料粉末に対してそれぞれ 1重量% 以下の範囲で添加してもよい。

【0029】上述した AlN 粉末および焼結助剤等からなる混合原料粉末は、バインダを添加して混練、造粒を行った後に、成形することが望ましい。この際に用いる成形方法としては、例えば金型プレス、静水圧プレス、ドクターブレード等のシート成形法等、あるいはこれらの組合せを用いることが可能である。バインダとしては、例えばアクリル系、メタクリル系、PVB 系等が使用される。これらのバインダを分散させる溶媒としては、例えば n-ブタノール等のアルコール系、メチルイソブチル、トルエン、キシレン等が使用される。バインダの添加量は使用する AlN 粉末の粒度によっても異なるが、混合原料粉末 100重量部に対して 2~12重量部の範囲とすることが好ましく、より好ましくは 3~10重量部の範囲である。

【0030】次いで、上記成形体を窒素ガス気流中等の非酸化性雰囲気中で最高温度 1273K 以下まで加熱してバインダを除去した後、非酸化性雰囲気中で 1973K 以下の温度で、より好ましくは 1673~1973K の範囲の温度で焼結する。なお、バインダを除去する工程は、AlN の酸化等に留意して加熱する最高温度を適宜選択することによって、空気等の酸素を含む雰囲気、あるいは水蒸気を含む雰囲気を用いることも可能である。

【0031】上述した焼結過程で 1973K より高い温度で焼結すると、(3) の元素を含む化合物の蒸発が激しくなると共に AlN の粒成長が起こり、平均粒径が 2 $\mu$ m 以下を達成することが困難になり、結果として得られた AlN 焼結体の強度が低下する不具合が発生する。また、1673K 未満では完全に緻密化するまでに必要な焼成時間が長くなりあまり好ましくない。また、焼結過程の雰囲気圧力は 0.9気圧以上で行うことが好ましい。0.9気圧未満では、特に (3) の元素を含む化合物の揮散が激しくなり、焼結を促進する効果が低下すると共に、導体との密着性やガラス封止性等も十分に改善できなくなるおそれがある。

【0032】焼結時の非酸化性雰囲気としては、窒素、アルゴンの単独ガスや混合ガス、あるいはこれらの一部を水素や CO<sub>2</sub> 等とした混合ガス等を使用することができ。また、AlN、BN、カーボン等から選ばれた焼成容器中で、カーボン、タングステン、モリブデン等をヒータとして具備する焼結炉中で焼成することが望ましい。上述したような製造方法を適用することで、平均粒径 2 $\mu$ m 以下の AlN 粒を主成分とし、(1) 希土類元素から選ばれる少なくとも 1種を酸化物換算で 1~8重量%、(2) アルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも 1種を酸化物換算で 0.3~7重量%、および (3) Bi、Pb、Sb、In および Sn から選ばれる少なくとも 1種の元素を酸化物換

算で 5~25重量% 含有する、本発明の AlN 焼結体を再現性よく得ることができる。

【0033】本発明の AlN 焼結体は、高温高強度材やヒートシンク等として使用することも可能であるが、メタライズを施して導体回路を形成したり、あるいは成形体上に導体層を設けて同時焼成して導体回路を形成する等によって、各種回路基板やパッケージ基体等として好適に使用される。本発明の AlN 焼結体を絶縁部分として使用することで、優れた放熱性や機械的強度、そして導体層との剥離等の欠陥がない良好な回路特性を備えた回路基板やパッケージ基体を作製することができる。さらに、半導体素子を搭載してガラス封止を行う場合には、ガラス封止性の良好なパッケージ等を作製することが可能である。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0035】実施例 1

平均一次粒径が  $0.6\mu\text{m}$  で、不純物酸素量が 0.9重量% の AlN 粉末に、平均粒径  $0.1\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末を 3.0重量%、および平均粒径  $0.2\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{CaCO}_3$  を CaO 換算で 1.0重量% 添加し、さらに平均粒径  $0.5\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を 8.0重量% と、平均粒径  $0.3\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{WO}_3$  を W 換算で 0.3重量% 添加し、これらに n-ブタノールを加えて湿式ボールミルにより解砕・混合した後、n-ブタノールを除去して原料粉末とした。

【0036】続いて、上記原料粉末 100重量部に対してアクリル系バインダー 5重量部を有機溶剤と共に添加して造粒した後、50MPa の圧力で一軸加圧して成形体を作製した。この成形体を AlN 焼結体からなる容器にセットし、グラファイト製ヒータ炉で 2 気圧の窒素ガス雰囲気下にて 1873K で 6 時間焼成して AlN 焼結体を得た。得られた AlN 焼結体の密度をアルキメデス法によって測定し \*

\* たところ、 $3.31\text{g}/\text{cm}^3$  と十分に緻密化していた。また、AlN 焼結体の破断面を SEM によって観察して微構造を確認したところ、ポアはほぼ完全に消滅しており、この結果から上記 AlN 焼結体が完全に緻密化していることが確認された。

【0037】また、AlN 焼結体表面には粒界相のしみ出しによる色むらや焼きむらは認められなかった。AlN 焼結体の破断面を SEM により観察し、インターセプト法から AlN 粒の平均粒径を求めたところ  $1.8\mu\text{m}$  であった。さらに、得られた AlN 焼結体から直径 10mm、厚さ 3mm の円板を切り出し、室温下で JIS-R1611 に従ってレーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定したところ  $142\text{W}/\text{mK}$  であった。また、JIS-R1601 に従って 4 点曲げ強度を測定したところ、320MPa と焼結温度が低いにもかかわらず高強度であった。

【0038】一方、前述の方法で作製した成形体の表面に、平均粒径が  $1.1\mu\text{m}$  のタングステン 97 重量% とフィラーとして上述した添加剤を加えた AlN 混合粉末（原料粉末）3 重量% とを有機溶剤と共に混合して作製したペーストを、スクリーン印刷法で塗布し、上述した条件と同一条件で焼結まで行った。次に、得られた AlN 焼結体表面の 2mm 角の大きさの導体部に Ni めっきを行った後、ワイヤーをはんだ付けして引張り強度試験を行い、AlN 焼結体と導体層の密着強度を測定した。その結果、引張り強度は  $7.4\text{kgf}/2\text{mm}$  角と高い値を示した。

【0039】さらに、前述した方法に従って、2 個の凹型 AlN 焼結体を製造した。得られた 2 個の凹型 AlN 焼結体をそれらの開口面が互いに対向するように重ねた後、窒素雰囲気中で下記の表 1 に組成を示すガラスを用いてガラス封止を行った。

【0040】

【表 1】

ガラス組成			
$\text{SiO}_2$	6.60 重量%	$\text{TiO}_2$	5.30 重量%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.80 重量%	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.08 重量%
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.08 重量%	PbO	57.70 重量%
CoO	0.02 重量%	CaO	1.00 重量%
MgO	0.03 重量%	$\text{Na}_2\text{O}$	0.01 重量%
$\text{B}_2\text{O}_3$	6.40 重量%	ZnO	19.00 重量%
$\text{SnO}_2$	0.01 重量%	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.30 重量%
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	1.50 重量%		

封止した AlN 焼結体を、5 気圧のヘリウムガスで満たしたチャンバ内に 40 分間放置した後、チャンバ内を 0.1Pa オーダで真空中に引いて、再び空気を 1 気圧まで導入した。このヘリウム洗浄工程を 3 回行った後、試料をチャンバから取り出し、空気中で 30 分間放置した。このよう

に処理した後、ヘリウムリーク試験（ファインリーク検知）にかけ、リーク量の検出は質量分析計で行った。その結果、リーク量は  $1.0 \times 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}^{-1}$  以下と良好な値を示した。

【0041】実施例 2



平均一次粒径が  $0.8\mu\text{m}$  で、不純物酸素量が 0.7重量% の AlN 粉末に、平均粒径  $0.1\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、粉末を 5重量%、および平均粒径  $0.2\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{BaCO}_3$  を BaO 換算で 1重量% を添加し、さらに平均粒径  $0.5\mu\text{m}$ 、純度 99.9% の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を 10重量% と、純度 99.9% の  $\text{TiO}_2$  を Ti 換算で 0.3重量% 添加し、これらに n-ブタノールを加えて湿式ボールミルにより解砕・混合した後、n-ブタノールを除去して原料粉体とした。

【0042】続いて、上記原料粉末 100重量部に対してアクリル系バインダ 5重量部を有機溶剤と共に添加して造粒した後、70MPa の圧力で一軸加圧して成形体を作製した。この成形体を AlN 焼結体からなる容器にセットし、グラフアイト製ヒータ炉内で 1気圧の窒素ガス雰囲気下にて 1923K で 4時間焼成して、目的とする AlN 焼結体を得た。

【0043】得られた AlN 焼結体の密度、熱伝導率、4点曲げ強度、導体との密着性ならびにガラス封止性を、実施例 1 と同様の条件および方法で測定したところ、それぞれ  $3.33\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $153\text{W}/\text{m K}$ 、 $311\text{MPa}$ 、 $6.9\text{kgf}/2\text{mm}$  角、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}^{-1}$  以下といずれも良好な値を示した。

#### 【0044】比較例 1

実施例 1 と同様の AlN 粉末に、添加剤としての  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加しない以外は全て実施例 1 と同じ割合で添加し、実施例 1 と同様の方法で成形、脱脂、焼結を行った。得られた AlN 焼結体の密度は  $3.28\text{g}/\text{cm}^3$  であり、平均粒径は  $1.4\mu\text{m}$  であった。また、熱伝導率は  $135\text{W}/\text{m K}$ 、4点曲げ強度は  $325\text{MPa}$  であったが、SEM により AlN 焼結体の破断面の微構造を観察した結果、少数の小さなポアが焼結体内部のところどころに存在しており、完全に緻密

な AlN 焼結体とはなっていなかった。

【0045】また、実施例 1 と同様の方法で導体との密着性を評価したところ、 $3.5\text{kgf}/2\text{mm}$  角と低い値しか得られなかった。さらに、実施例 1 と同様の方法でガラス封止性をヘリウムリーク特性で評価したところ、 $5.0 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}^{-1}$  と大きな値を示し、ガラス封止性が低いことを確認した。

#### 【0046】比較例 2

実施例 1 と焼結助剤や添加剤等が全て同じである AlN 原料粉末を作製して、成形、脱脂を行った後、カーボン炉内で  $2073\text{K} \times 2$  時間の条件で焼結した。得られた AlN 焼結体の密度は  $3.30\text{g}/\text{cm}^3$  と緻密化し、熱伝導率も  $178\text{W}/\text{m K}$  と高かったが、AlN 粒の平均粒径が  $8.7\mu\text{m}$  と粒成長しており、4点曲げ強度は実施例 1 と比べて  $190\text{MPa}$  と低かった。さらに、実施例 1 と同様の方法で導体との密着性とガラス封止性を評価したところ、 $2.7\text{kgf}/2\text{mm}$  角、 $6.8 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}^{-1}$  と不十分な値であった。

#### 【0047】実施例 3～12

下記の表 2 に示す AlN 粉末と焼結助剤および添加物を用い、かつ焼結条件を表 2 に示す圧力、温度、時間とする以外は、実施例 1 と同様な方法により、10種類の AlN 焼結体をそれぞれ作製した。なお、実施例 6 では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を n-ブタノールに溶解したもので添加した。

【0048】得られた実施例 3～12 の AlN 焼結体について、密度、熱伝導率、平均粒径、4点曲げ強度、導体との密着性、ならびにガラス封止性を、実施例 1 と同様な方法で評価した。それらの結果を下記の表 3 に示す。

#### 【0049】

【表 2】

	AlN粉末		添加剤 #1	焼結条件		
	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	不純物 配合量 (wt%)		圧力 (気圧)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (hr)
実施例3	0.4	2.0	$\text{Ba}_2\text{O}_3$ (2.0)- $\text{CaO}$ (1.0)- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (12.0)	3	1823	8
実施例4	0.6	1.0	$\text{La}_2\text{O}_3$ (4.0)- $\text{SrO}$ (1.5)- $\text{In}_2\text{O}_3$ (15.0) - $\text{VO}_3$ (0.38)	1	1873	10
実施例5	1.0	0.7	$\text{CeO}_2$ (6.0)- $\text{BaO}$ (0.7)- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (8.5) - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.0)- $\text{TiO}_2$ (0.3)	5	1873	4
実施例6	0.5	2.2	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (3.5)- $\text{CaO}$ (1.0)- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (6.0) - $\text{MoO}_3$ (0.2)	7	1773	24
実施例7	0.8	0.8	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (5.0)- $\text{BaO}$ (1.5)- $\text{PbO}$ (10.0) - $\text{VO}_3$ (0.25)	1	1923	6
実施例8	0.6	0.9	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ (1.5)- $\text{CaO}$ (1.0)- $\text{CaF}_2$ (1.0) - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (16.0)	2	1873	6
実施例9	1.3	0.6	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ (3.0)- $\text{SrO}$ (4.0)- $\text{PbO}$ (6.0) - $\text{VO}_3$ (0.4)- $\text{B}_2\text{O}_3$ (0.5)	4	1973	8
実施例10	0.7	0.9	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (2.0)- $\text{YF}_3$ (1.0)- $\text{BaO}$ (1.5) - $\text{SnO}_2$ (18.0)- $\text{Si}_3\text{N}_4$ (0.5)	1	1823	12
実施例11	0.09	2.5	$\text{Sn}_2\text{O}_3$ (3.0)- $\text{CaO}$ (0.8)- $\text{In}_2\text{O}_3$ (12.0) $\text{AlF}_3$ (1.5)	3	1723	24
実施例12	0.5	1.2	$\text{Dy}_2\text{O}_3$ (4.0)- $\text{BaO}$ (2.0)- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (22.0) - $\text{SiO}_2$ (0.5)	8	1923	4

#1: カッコ内はその化合物の配合量 (wt%)を示す。

【表3】

	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m K}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	4点曲げ強度 (MPa)	弾性率 ( $\text{kgf}/2\text{mm}$ )	ヘイズ率 ( $\text{ata}\cdot\text{cc}\cdot\text{sec}^{-1}$ )
実施例3	3.32	145	1.3	320	6.2	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例4	3.31	148	1.5	330	7.4	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例5	3.32	138	1.7	315	8.2	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例6	3.30	123	1.5	350	6.9	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例7	3.31	168	1.9	295	7.8	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例8	3.30	143	1.4	340	7.4	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例9	3.32	175	2.0	300	8.0	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例10	3.31	150	1.4	320	6.9	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例11	3.29	122	1.2	350	7.1	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$
実施例12	3.30	132	1.9	300	7.5	$\leq 1.0 \times 10^{-10}$

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の AlN 焼結体は微細な AlN 結晶粒を有し、1973K 以下の低い焼結温度で焼結しているにもかかわらず、十分に緻密で高熱伝導率を有する。さらに、粒径が小さいことに起因して機械的強度が高く、さらに焼結助剤の種類に基いて導体と

の密着が強固で、ガラス封止を行った際の封止性が良好な AlN 焼結体を提供することができる。従って、本発明の AlN 焼結体は、単に高強度かつ高熱伝導性であることに基く構造材としてだけでなく、メタライズ基板や多層同時焼成回路基板、さらにはパッケージ基体等の構成材料として有効に応用することができる。

【0051】

---

フロントページの続き

(72)発明者 上野 文雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内